Série A, N° 2198
N° d'ordre :
3069

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ÉLIE GRAY

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES PAR « LIAISON HYDROGÈNE ».

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 janvier 1948 devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT..... *Président.*
BAUER..... } *Examinateurs.*
KASTLER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **GRAY.**
Prénom : **Elie.**

Date de la soutenance : 15 janvier 1948.
Numéro d'ordre : 3069. *Série A, n°* 2198.

GRAY (Elie). — Contribution à l'étude des associations moléculaires par « liaison hydrogène ». *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 41 p., 11 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2198. N° 3069.

GRAY (Elie). — Contribution à l'étude des associations moléculaires par « liaison hydrogène ». *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 41 p., 11 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2198. N° 3069.

GRAY (Elie). — Contribution à l'étude des associations moléculaires par « liaison hydrogène ». *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 41 p., 11 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2198. N° 3069.

GRAY (Elie). — Contribution à l'étude des associations moléculaires par « liaison hydrogène ». *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 41 p., 11 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2198 N° 3069.

Série A, N° 2198
N° d'ordre :
3069

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ÉLIE GRAY

1re **THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES PAR « LIAISON HYDROGÈNE ».

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 janvier 1948 devant la Commission d'examen.

MM. DUPONT..... *Président.*
BAUER..... } *Examinateurs.*
KASTLER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.	
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions.	
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	
Ch. JACOB	T	Géologie.	
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.	
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.	
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.	
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.	
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.	
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	
JOB.....	T	Chimie générale.	
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	
VILLEY	T	Mécanique appliquée.	
COMBES..... ..	T	Physiologie végétale.	
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.	
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique	
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.)	
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	
CHAZY.....	T	Mécanique analytique.	
H. GAULT.....	T	Chimie appliquée.	
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.	
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	
LANGUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.	
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales	
CHATTON	T	Biologie maritime.	
AUBEL.....	T	Chimie biologique.	
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.	
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radioactivité.	
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	
CABANNES	T	Recherches physiques.	
GRASSÉ.....	T	Zoologie. Évolution des êtres organisés.	
PRÉVOST.....		Chimie organique.	
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.	
CHAUDRON.....	T	Chimie.	
WYART.....		Minéralogie.	
TEISSIER.....	T	Zoologie.	
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	
MONNIER		Physiologie générale.	
PIVETEAU.....		Géologie.	
ROCARD.....	T	Physique.	
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.	
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.	
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).	
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.	
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.	
COULOMB	T	Physique du Globe.	
Mlle COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).	
A. CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.	
P. DRACH		Evolution des êtres organisés.	
CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.	
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	
KASTLER.....		Physique.	
BAUER.....	T	Chimie-Physique.	
RIVIÈRE...		Géologie (P. C. B).	
GAUTHERET.....		Biologie Végétale (P. C. B.)	
LUCAS		Physique.	
MAX MORAND		Physique.	
ARNULF		Optique appliquée.	
A. THOMAS.....		Zoologie.	
SOLEILLET		Physique.	
FORTER		Mécanique expérimentale des fluides.	
DANJON	T	Astronomie.	
FROMAGEOT		Chimie biologique.	
LAPORTE		Physique générale et Radio-activité.	

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MES PARENTS

A MA FEMME

Ces recherches ont été effectuées dans les Laboratoires de M. le Professeur Taboury et de M. le Doyen Grumbach, de la Faculté des Sciences de Poitiers ; je les prie de trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie particulièrement M. F.-J. Taboury, Agrégé de l'Université, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Poitiers, pour les conseils éclairés qu'il m'a constamment donnés au cours de ce travail, ainsi que M. J. Lecomte, Directeur de Recherches à Paris, pour sa précieuse collaboration.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES PAR " LIAISON HYDROGÈNE "

Par Elie GRAY

INTRODUCTION

Depuis longtemps des recherches chimiques et physico-chimiques ont montré que des composés dont la molécule renferme le groupement carbonyle $>C=O$ sont susceptibles, dans certains cas, de fournir des composés d'addition avec d'autres molécules porteuses du groupement hydroxyle $-O-H$.

L'intervention de ces deux groupements dans ces associations moléculaires a été rapidement mise en évidence, malgré l'impossibilité d'interpréter ce nouveau genre de liaison par les théories anciennes de la valence.

Les premières données expérimentales sur ces composés d'addition remontent aux environs de 1890 (1) et proviennent de recherches relatives à la mesure de la masse moléculaire de composés organiques par cryométrie. Par la suite, un grand nombre de travaux ont permis d'approfondir cette question (2 à 56) et ont révélé à leurs auteurs le rôle spécial que joue l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle dans cette liaison que l'on désigne, pour cette raison, sous le nom de « liaison hydrogène ».

Depuis 1920, l'emploi de nouvelles techniques physico-chimiques a permis de préciser et de compléter les résultats déjà acquis, notamment par la spectrographie infra rouge et la spectrographie Raman.

a) *Spectrographie infra-rouge*. — Depuis 1925, les études faites en infra-rouge ont surtout porté sur les fréquences caractéristiques du groupement OH (49, 57, 58, 59, 60) ; elles ont, en particulier, montré que la présence de ce groupement dans une molécule donne

lieu à l'existence de deux bandes caractéristiques dont le premier harmonique est situé dans la région comprise entre 3,33 microns, soit 3 000 cm^{-1} et 2,70 microns soit 3 700 cm^{-1}. Ces recherches ont également révélé l'influence intra et intermoléculaire de certains groupements sur la fréquence de ces bandes et en particulier celle du groupement carbonyle $>C=O$.

Jusqu'à ces dernières années, peu de renseignements précis avaient été fournis par l'emploi de cette technique relativement aux fréquences caractéristiques du groupement $>C=O$ car celles-ci, voisines de 1 700 cm^{-1}, se trouvaient en dehors du domaine spectral correspondant à l'emploi de prismes de sel gemme (58, 60, 61) ; ce n'est que depuis l'utilisation relativement récente de prismes de fluorine que de nouvelles recherches ont pu être effectuées simultanément sur les bandes caractéristiques des groupements $>C=O$ et $-O-H$.

b) *Effet Raman*. — Dans les spectres de diffusion les fréquences de vibration du groupement $-O-H$, dans la région 3 000 cm^{-1}, sont difficilement décelables (62, 63) ; il n'en est pas de même de celles caractéristiques du groupement carbonyle situées dans la région 1 600-1 800 cm^{-1} (62 à 74).

De ces diverses études il résulte qu'actuellement les spectres de *diffusion* et d'*absorption* dans l'infra-rouge d'un grand nombre de composés à groupement carbonyle sont connus et que, pour chacun d'eux, les fréquences caractéristiques de ce groupement sont facilement identifiables dans la région indiquée.

Partant de ces résultats, nous nous sommes proposé de poursuivre l'étude de ce mode de liaison et des complexes d'association qui en résultent par l'examen détaillé et comparatif des spectres d'absorption et de diffusion. Cette étude a porté tout particulièrement sur les fréquences caractéristiques du groupement cétonique et les altérations qu'elles subissent du fait de l'intervention de ce radical dans la formation de composés d'addition cétophénoliques. Nous avons ainsi fait une analyse aussi détaillée que possible du « demi-pont » côté carbonyle, alors que jusqu'ici seul le « demi-pont » hydroxyle avait été analysé presque uniquement en infra-rouge.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE L'ANTIPYRINE ET DE SES COMPLEXES D'ADDITION AVEC L'HYDROQUINONE ET LE PHÉNOL

Afin d'étudier la structure des cétones nous avons eu recours aux études thermo-chimique et spectrale de certaines d'entre elles et de leurs complexes d'addition avec des phénols. L'analyse thermique et la spectrographie infra-rouge avaient déjà fourni un certain nombre de résultats sur ce sujet, mais cette étude est parfois délicate car ces composés d'addition sont souvent fortement dissociés en leurs constituants. Afin de poursuivre cette étude, nous nous sommes tout d'abord adressé à l'antipyrine malgré la complexité relative de sa structure. Ce choix repose, d'une part, sur le grand nombre de complexes bien connus que cette substance fournit avec des molécules minérales ou organiques (75, 76) et, d'autre part, sur l'intensité relativement grande des spectres Raman et infra-rouge de cette substance et de ses composés d'addition.

1. Structure de l'antipyrine et de ses complexes d'addition avec l'hydroquinone. — L'étude de la structure de l'antipyrine (77) a montré que dans certains cas on peut considérer qu'elle contient dans sa molécule une fonction carbonyle. Nous nous sommes tout d'abord adressé aux complexes d'addition qu'elle fournit avec l'hydroquinone et qui avaient été antérieurement identifiés par analyse thermique (75, 78, 79). Nous avons approfondi leur étude, notamment par l'emploi de l'analyse cristalline aux rayons X ; le mode opératoire que nous avons suivi et les résultats que nous avons obtenus ont été décrits par ailleurs (80). Ces recherches nous ont permis :

1° de confirmer l'existence de deux combinaisons de l'antipyrine et de l'hydroquinone de formules ant.$_2$-hyd.$_1$ et ant.$_2$-hyd.$_3$ déjà identifiées par analyse thermique ;

2° de déceler l'existence de deux formes cristallines de la combinaison ant.$_2$-hyd.$_1$, pour lesquelles la température d'équilibre est voisine de 110°, et que nous avons désignées par α et β ;

3° de préparer ces deux substances en cristaux utilisables pour la prise de leur spectre Raman.

La courbe de solidification des mélanges antipyrine-hydroquinone est représentée sur la figure 1.

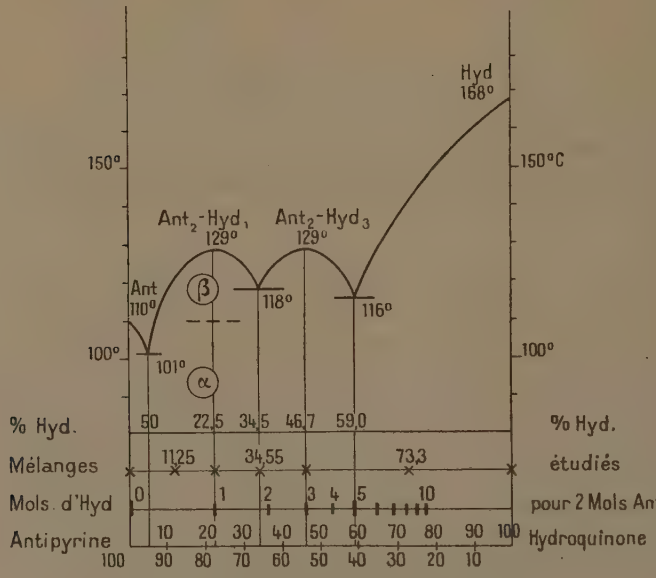


Fig. 1. — Diagramme d'analyse thermique du système antipyrine-hydroquinone.

2. Spectres Raman et infra-rouge de l'antipyrine et de ses complexes d'addition avec l'hydroquinone. — L'existence et la composition des complexes d'addition de l'antipyrine et de l'hydroquinone étant ainsi définies, nous avons pu en prendre les spectres Raman sous différents états physiques.

A l'état solide, l'antipyrine et ses deux composés d'addition se présentent sous forme de cristaux suffisamment transparents pour être traités facilement par la méthode des filtres complémentaires d'Anantakrishnan (81), (82), (83), (84), (85). Seul, le spectre de la forme β est moins complet par suite de la coloration légèrement jaune des cristaux due à leur mode d'obtention par fusion.

D'autre part, M. J. Lecomte a bien voulu prendre les spectres d'absorption dans l'infra-rouge de ces divers composés avec un spectrographe enregistreur à prisme de fluorine.

Nous avons également pris les spectres Raman de l'antipyrine et de l'ant.$_2$-hyd.$_1$ à l'état fondu.

Les résultats de l'examen complet et comparatif de l'ensemble de ces spectres sont consignés dans les tableaux I et II et reproduits sur

les graphiques de la figure 2 qui traduisent les altérations des raies caractéristiques du groupe carbonyle (77), (85).

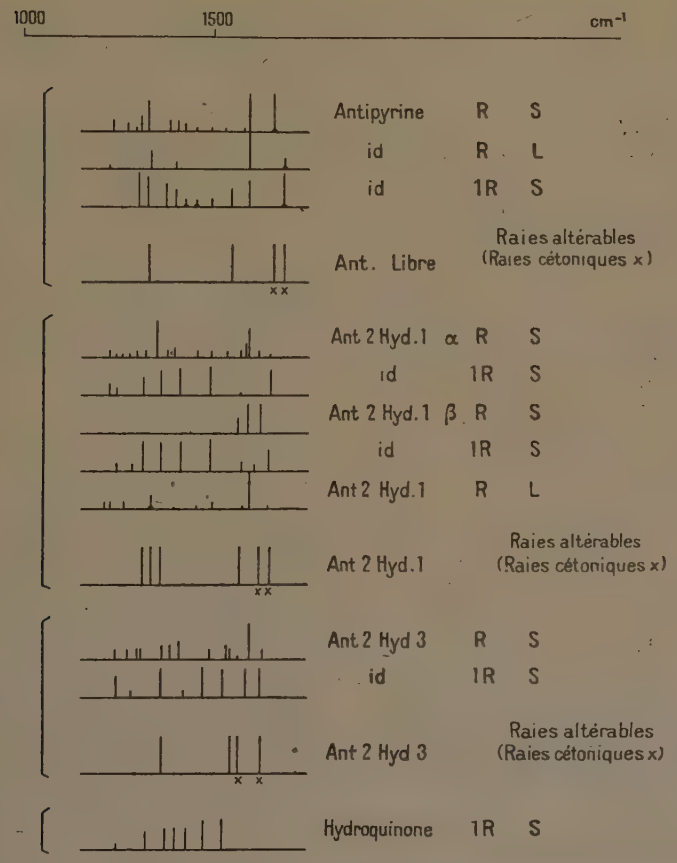


Fig. 2. — Spectres Raman et infra-rouge des combinaisons de l'antipyrine avec l'hydroquinone.

a) *Spectres de l'antipyrine solide et liquide.* — Dans le spectre de l'antipyrine solide la raie 1 658 (10) est caractéristique du groupement carbonyle $>C=O$, elle est analogue à celle du type ω_2 de l'acétone ordinaire. Elle est remplacée dans le spectre de ce composé à l'état liquide par la raie 1 687 cm^{-1}, plus large et moins intense qu'elle. Il est d'ailleurs remarquable que cette altération de fréquence dans le passage de l'état solide à l'état liquide doit être très générale,

car les spectres des cétones liquides ont des raies fonctionnelles particulièrement diffuses qui se présentent sous forme de bandes larges d'une vingtaine de cm^{-1}. Cette raie 1 687 cm^{-1} se retrouve dans le spectre infra-rouge en 1 683 cm^{-1} accompagnée d'une raie en 1 549 cm^{-1}. On voit également que la raie 1 328 cm^{-1} du spectre de diffusion du solide est remplacée par les raies 1 321 et 1 351 cm^{-1} dans le spectre du liquide.

b) *Spectres de l'ant.*$_2$*-hyd.*$_1$ *solide* α *et* β, *et liquide.* — La raie cétonique de l'antipyrine solide en 1 658 cm^{-1} du spectre de diffusion est remplacée par les trois raies 1 571, 1 620 et 1 660 cm^{-1} dans celui du complexe cristallisé sous la forme α et par les raies 1 652 et 1 571 cm^{-1} dans le spectre infra-rouge. Les spectres de la forme β sont sensiblement identiques à ceux de la forme α et l'on y retrouve ce groupe de trois raies, deux apparaissant en Raman à 1 564 et 1 623 cm^{-1} et les trois en infra-rouge à 1 574, 1 612 et 1 647 cm^{-1}. Cette identité des spectres des formes α et β témoigne d'une même structure interne de la molécule, seul l'arrangement des molécules dans l'édifice cristallin est différent (85).

Sous forme liquide à 140° cette combinaison donne un spectre de diffusion dans lequel on retrouve deux des trois raies précédentes en 1 578 et 1 643 cm^{-1}.

L'absence, dans le spectre de ce liquide à 140°, soit 13° au-dessus de son point de fusion, des raies caractéristiques des constituants (à la place qu'elles occupaient dans leurs spectres) témoigne de la faiblesse de la dissociation de cette combinaison au changement d'état physique, contrairement à ce qui était autrefois admis (75), (76).

c) *Spectres de l'ant.*$_2$*-hyd.*$_3$. — Dans le spectre Raman de ce composé pris à l'état solide, les trois raies caractéristiques du groupement cétonique se retrouvent en 1 546, 1 568 et 1 630 cm^{-1}, alors que dans le spectre infra-rouge une seule d'entre elles apparaît en 1 626 cm^{-1}.

L'ensemble de ces résultats, reproduits sur la figure 2, est résumé dans le tableau suivant :

Antipyrine :	R	solide	1 658	—
	IR	solide	—	1 683
	R	liquide	—	1 687 ± 10
Ant.$_2$*-hyd.*$_1$	R	solide α	1 620	1 650
	IR	solide α	—	1 652
	R	solide β	1 623	—
	IR	solide β	1 612	1 647
	R	liquide	—	1 643
Ant.$_2$*-hyd.*$_3$	R	solide	1 568	1 630
	IR	solide	—	1 626

d) *Etude de la région 1 300-1 400* cm^{-1}. — Dans cette région il est à remarquer que la raie 1 328 cm^{-1} de l'antipyrine subit des altérations simultanées et analogues à celles observées pour la raie 1 658 cm^{-1}, lors de la formation des complexes d'addition.

Cette fréquence correspond à une vibration du type ω_4 de l'acétone ordinaire.

La raie 1 328 cm^{-1} apparaît simultanément dans les spectres de diffusion et d'absorption de l'antipyrine solide et dans le spectre Raman de l'antipyrine liquide. Dans le spectre Raman de la forme solide α de la combinaison ant.$_2$-hyd.$_1$ cette raie n'est pas visible, alors qu'elle se trouve dans le spectre de ce composé à l'état liquide à 1 338 cm^{-1}. Dans le spectre de ce composé solide deux raies apparaissent à 1 321 et 1 351 cm^{-1} ; cette dernière se retrouve dans les spectres infra-rouge des formes α et β à 1 362 cm^{-1}. Dans les spectres de l'ant.$_2$-hyd.$_3$ solide, seule cette dernière raie apparaît au voisinage de 1 366 cm^{-1}. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau suivant :

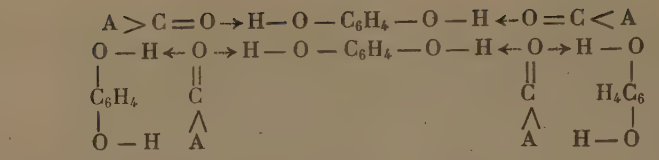
Antipyrine :	Raman solide	1 328	
	Infra-rouge solide	1 328	
	Raman liquide	1 333	
Ant.$_2$-hyd $_1$:	Raman solide α	1 321	1 351
	Infra-rouge solide α		1 362
	Infra-rouge solide β		1 362
	Raman liquide	1 338	
Ant.$_2$-hyd $_3$:	Raman solide		1 367
	Infra-rouge solide		1 362

e) *Premières déductions résultant de ces résultats expérimentaux.* — Cette étude comparative des spectres de diffusion et d'absorption de l'antipyrine et de ses complexes avec l'hydroquinone nous a ainsi conduit aux résultats suivants :

1° Le groupement carbonyle $>C=O$ de l'antipyrine est caractérisé, dans la région 1 700 cm^{-1}, non par une seule raie, mais par deux raies à 1 658 et 1 683 cm^{-1} qui apparaissent isolément dans les spectres Raman et infra-rouge de ce composé.

2° Lors de la combinaison ces fréquences subsistent mais sont notablement altérées ; leur centre de gravité est nettement abaissé : de 1 670 cm^{-1} dans l'antipyrine il passe à 1 635 cm^{-1} dans l'ant.$_2$-hyd.$_1$ et à 1 599 cm^{-1} dans l'ant.$_2$-hyd.$_3$

Ces résultats confirment, en outre, l'intervention du groupement carbonyle dans la formation de ces complexes cétophénoliques. Joints à ceux relatifs à la mise en jeu du groupement hydroxyle phénolique dans de telles combinaisons, ils ont permis de conclure (77) à la présence d'une ou plusieurs liaisons entre ces groupements conformément aux schémas suivants :



A représentant le reste de la molécule d'antipyrine.

3° A côté de ces deux raies caractéristiques du groupement carbonyle apparaît une troisième raie dont la fréquence *s'élève* lors de la combinaison, comme le font généralement les raies de doubles liaisons étroitement conjuguées avec celle du carbonyle.

4° Les altérations de fréquence consécutives à la formation de ces complexes et observées dans la région 1 700 cm^{-1} s'étendent à la région 1 300 cm^{-1}, ce qui montre que la perturbation que subit le carbonyle à la suite de l'établissement d'un pont hydrogène se propage au reste de la molécule. Comme le montre l'étude générale des complexes cétophénoliques ce cas n'est pas isolé et pourrait être considéré comme le reflet d'un effet de mésomérie relativement marqué. On peut en effet remarquer les valeurs particulièrement basses des fréquences caractéristiques des groupements étudiés. En particulier, les raies de doubles liaison carbone-carbone et celles du groupement carbonyle correspondent à des fréquences relativement faibles comparativement à celles généralement observées.

3. Etude spectrale du complexe d'addition de l'antipyrine et du phénol. — Après avoir ainsi étudié les combinaisons d'addition de l'antipyrine avec un diphénol : l'hydroquinone, nous nous sommes

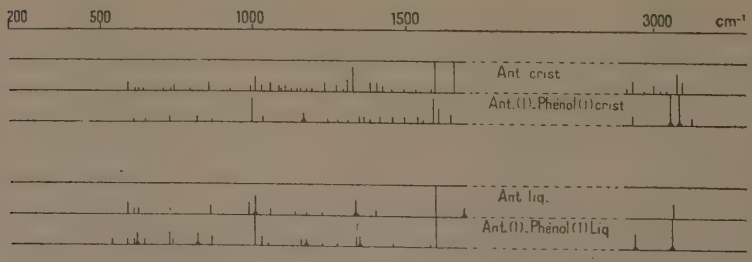


Fig. 3. — Spectres Raman de la combinaison de l'antipyrine avec le phénol.

adressé au complexe équimoléculaire que cette même substance donne avec le phénol ordinaire. Cette combinaison, solide à la température ordinaire, a été identifiée par analyse thermique et sa composition correspond à la formule symbolique $ant._1\ phénol._1$.

Nous avons pris successivement les spectres Raman de ce complexe à l'état solide et à l'état liquide ; les résultats obtenus sont

indiqués dans le tableau III et reproduits en fréquence et intensité sur la figure 3. La raie 1 658 cm^{-1} de l'antipyrine solide se retrouve en 1 646 cm^{-1} dans le spectre de la combinaison solide ; à l'état liquide, ce complexe ne fournit plus la raie 1 687 cm^{-1} de l'antipyrine et il en est de même pour la raie 1 328 cm^{-1}. L'étude de ce système, quoique incomplète puisque nous n'avons pas eu à notre disposition les spectres d'absorption infra-rouge, met, ici encore, en évidence l'intervention du groupement carbonyle dans la liaison par l'altération de sa fréquence caractéristique dans la région 1 700 cm^{-1}, ainsi que la propagation de la perturbation à la région 1 300 cm^{-1} qui a déjà retenu notre attention dans l'étude des complexes de l'antipyrine et de l'hydroquinone.

CHAPITRE II

ÉTUDE GÉNÉRALE DE DIVERSES CÉTONES

Après avoir ainsi étudié les associations moléculaires de l'antipyrine, dont la structure est relativement complexe, avec un diphénol : l'hydroquinone puis avec le phénol ordinaire, nous avons alors abordé le cas des complexes résultant de l'association des cétones simples avec le phénol. Nous sommes partis de l'acétone ordinaire.

Les cétones étudiées sont de trois sortes : des cétones grasses, des cétones aromatiques et des cétones diverses cyclohexaniques et cyclopentaniques. M. J. Lecomte a bien voulu prendre pour nous les spectres infra-rouge d'un certain nombre d'entre elles et de leurs complexes d'addition avec le phénol, ce qui nous a permis d'en faire une étude spectrographique aussi complète que possible. A l'exception de l'acétone pour laquelle le composé d'addition a été étudié à la fois à l'état solide et à l'état liquide, tous les autres couples cétophénoliques ont été examinés à l'état liquide, des études antérieures ayant montré que la combinaison subsiste dans cet état physique ; la désassociation de ces molécules complexes obéissant aux lois du déplacement de l'équilibre, il est possible de la faire rétrograder par application de la loi d'action de masse. Dans la majorité des cas le mélange de deux molécules de phénol à une molécule de cétone suffit pour rendre le rôle de cette désassociation imperceptible dans les spectres obtenus.

1. Cétones grasses. — A) *Cas particulier de l'acétone ordinaire.* — Cette cétone donne avec le phénol un complexe d'addition résultant de l'association de deux molécules de phénol et d'une molécule de cétone ; nous le désignerons par la formule $acétone_1$-$phénol_2$. Ce composé d'addition a été identifié par analyse thermique (86) ; il fond à 14°8, ce qui a permis d'en prendre le spectre Raman à l'état solide et à l'état liquide.

Les spectres d'absorption et de diffusion de cette cétone ont été antérieurement analysés (87) et les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau IV et reproduits en fréquence et intensité sur la figure 4.

Dans la région 1 700 cm^{-1} la raie 1 710 cm^{-1} est caractéristique de la vibration du groupement cétonique (C = O) et correspond au mode de vibration ω_2. Dans la combinaison cétophénolique la fréquence de cette vibration est notablement abaissée, son nombre d'ondes devient 1 698 cm^{-1} dans le spectre Raman du complexe à l'état liquide. L'étude des spectres Raman de ce complexe pris sous différents états physiques a été faite (86) et a montré, en particulier, la persistance de la combinaison à la fusion et la dissociation très faible provoquée, dans ce cas, par l'élévation de température. On peut également remarquer que, dans le cas de cette cétone, la vibration du groupement cétonique ne donne pas naissance à l'apparition d'un doublet dans la région 1 700 cm^{-1} comme cela a lieu pour les autres cétones que nous avons étudiées : le nombre d'onde de la

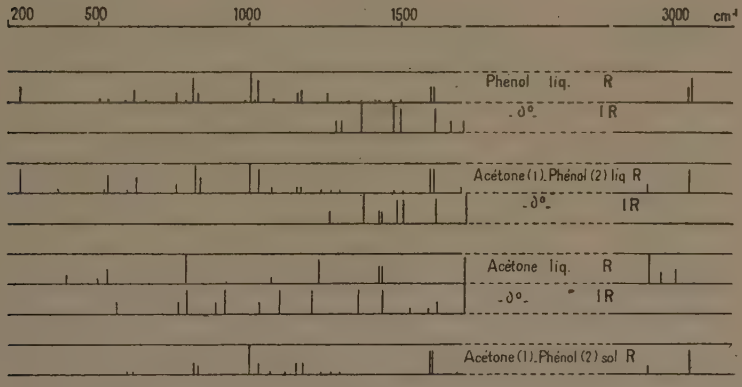


Fig. 4. — Spectres Raman et infra-rouge de la combinaison acétone$_1$-phénol$_2$.

raie caractéristique de ce groupement est le même dans les spectres Raman et infra-rouge (1 710 cm^{-1}), ce que nous essayerons d'interpréter ultérieurement. La fréquence caractéristique du mode de vibration ω_4 se traduit par deux raies : l'une en Raman à 1 226 cm^{-1}, l'autre en infra-rouge à 1 204 cm^{-1} ; dans les spectres de la combinaison ces raies ne sont plus visibles. De même la vibration du type ω_1 se traduit par deux raies visibles en infra-rouge à 763 et 790 cm^{-1}, cette dernière apparaissant seule en Raman. Ces deux raies ne sont plus visibles dans les spectres de diffusion et d'absorption de la combinaison. La vibration ω_5 donne naissance à deux raies visibles, l'une en Raman à 530 cm^{-1}, l'autre en infra-rouge à 560 cm^{-1}. L'existence, dans cette région, de raies phénoliques, empêche de déterminer avec certitude les altérations subies par ces fréquences. On doit également remarquer que les raies de nombres

d'onde 1426 et 1439 cm^{-1}, visibles en absorption et en diffusion, attribuées aux vibrations des groupements méthyl (CH_3), ne sont plus visibles dans les spectres de la combinaison.

B) *Cas de certaines cétones grasses.* — Les cétones grasses qui ont fait l'objet d'études analogues sont les suivantes :

Méthyléthylcétone . . .	$CH_3-CO-C_2H_5$
Propione	$C_2H_5-CO-C_2H_5$
Butyrone	$CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CH_3$
Isobutyrone	$(CH_3)_2>CH-CO-CH<(CH_3)_2$
Méthylisobutylcétone . .	$(CH_3)_2>CH-CH_2-CO-CH_3$
Diisobutylcétone . . .	$(CH_3)_2>CH-CH_2-CO-CH_2-CH<(CH_3)_2$

Les nombres d'ondes sont indiqués dans les tableaux V, VI, VII, VIII, IX et X et reproduits sur les figures 5 et 6.

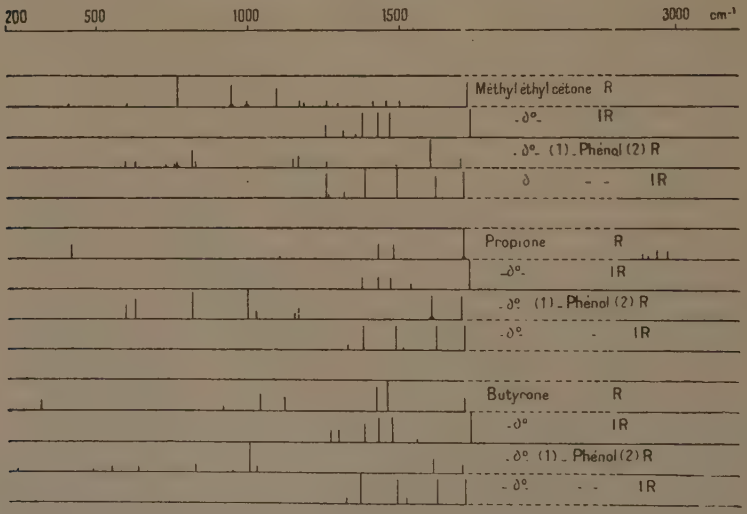


Fig. 5. — Spectres Raman et infra-rouge de complexes cétophénoliques (cétones grasses).

L'examen comparatif de ces spectres permet de faire les remarques générales suivantes :

1° La vibration du groupement cétonique se traduit par l'apparition, dans la région 1700 cm^{-1}, de *deux fréquences* visibles l'une en diffusion, l'autre en absorption, la fréquence de cette dernière étant toujours plus élevée.

2° Ce doublet cétonique subsiste dans les spectres des mélanges, mais son « centre de gravité » est nettement abaissé, ce qui témoigne de l'intervention du groupement carbonyle dans l'association molé-

culaire et de la persistance de la double liaison C=O dans le complexe. Les nombres d'onde correspondant à ces doublets sont les suivants :

	Raman	Infra-rouge
Méthyléthylcétone	1 720	1 730
Méthyléthylcétone$_1$-phénol$_2$	1 698	1 709
Propione	1 706	1 724
Propione$_1$-phénol$_2$	1 698	1 709
Butyrone	1 706	1 724
Butyrone$_1$-phénol$_2$	1 698	1 709

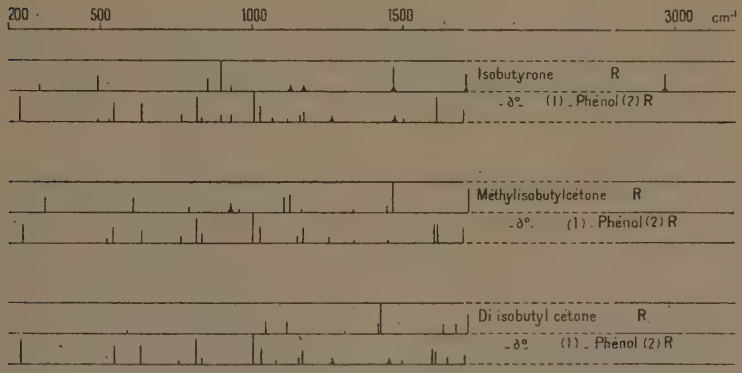


Fig. 6. — Spectres Raman de complexes cétophénoliques (cétones grasses).

3° Dans la région 1 400 cm^{-1} on constate la disparition des raies attribuables aux vibrations de déformation des groupements méthyl tant en diffusion qu'en absorption. Les nombres d'onde des fréquences ainsi altérées sont les suivants :

Méthyléthylcétone	Raman	1 411	1 456
	Infra-rouge	1 428	1 468
Propione	Raman	1 426	1 477
	Infra-rouge	1 425	1 466
Butyrone	Raman	1 419	1 455
	Infra-rouge	1 422	1 470

Dans le cas de l'isobutyrone, de la méthylisobutylcétone et de la diisobutylcétone, seuls les spectres Raman ont été pris, leur examen confirme les résultats suivants :

1° Une seule raie du doublet cétonique de la région 1 700 cm^{-1} est observable (né possédant pas les spectres d'absorption). Cette fré-

quence subsiste, mais elle est nettement abaissée, dans les spectres des complexes :

Isobutyrone	1 706
Isobutyrone$_1$-phénol$_2$	1 698
Méthylisobutylcétone	1 713
Méthylisobutylcétone$_1$-phénol$_2$	1 698
Diisobutylcétone	1 713
Diisobutylcétone$_1$-phénol$_2$	1 702

2° Les raies attribuées aux vibrations des radicaux méthyl dans la région 1 400 cm^{-1} subissent également des altérations consécutives à la combinaison :

Isobutyrone	1 466	
Isobutyrone$_1$-phénol$_2$	1 490	1 499
Méthylisobutylcétone	1 444	1 462
Méthylisobutylcétone$_1$-phénol$_2$		1 469
Diisobutylcétone	1 419	1 426
Diisobutylcétone$_1$-phénol$_2$	1 455	1 499

2. Cétones aromatiques. — Les cétones aromatiques étudiées sont les suivantes :

Acétophénone	$C_6H_5 - CO - CH_3$
Propiophénone	$C_6H_5 - CO - C_2H_5$
Benzophénone	$C_6H_5 - CO - C_6H_5$
Benzylidène-acétone	$C_6H_5 - CH = CH - CO - CH_3$

L'acétophénone et la benzophénone ont été étudiées à l'état liquide et à l'état solide, à la fois en diffusion et en absorption. La première d'entre elles a fait l'objet d'une étude particulière.

A) *Cas particulier de l'acétophénone.* — Après avoir pris les spectres Raman de cette cétone à l'état solide puis à l'état liquide, nous avons pris deux des mélanges d'acétophénone et de phénol de composition correspondant d'abord à une molécule de phénol pour une de cétone, puis à deux molécules de phénol pour une de cétone. Dans le spectre du mélange équimoléculaire la raie de nombre d'onde 1 683 cm^{-1} de l'acétophénone liquide subsiste en même temps qu'une nouvelle raie apparaît en 1 668 cm^{-1}, alors que dans le spectre du mélange acétophénone$_1$-phénol$_2$ seule la dernière est visible. Ce fait est la conséquence de la désassociation du complexe qu'il est possible de faire rétrograder par l'emploi d'un excès de phénol, conformément aux lois du déplacement de l'équilibre. Ces résultats sont reproduits sur la figure 7 sur laquelle nous avons également indiqué ceux identiques obtenus par d'autres auteurs (89) avec la parachloracétophénone et la paraméthylacétophénone. Ces données

spectrales, jointes à celles fournies par l'absorption infra-rouge et dont l'ensemble est représenté sur le tableau XI et la figure 8,

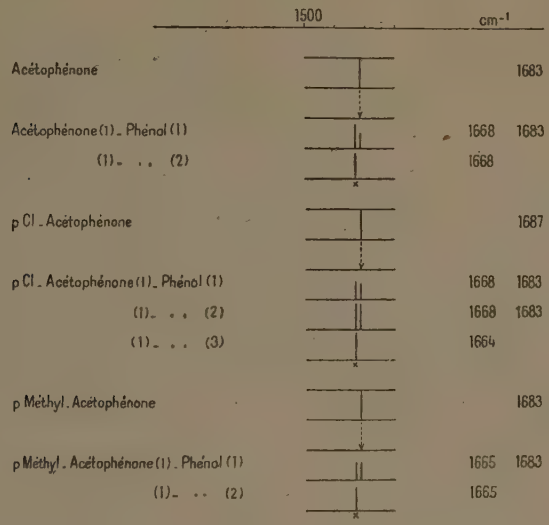


Fig. 7. — « Désassociation » de complexes cétophénoliques.

témoignent de l'existence d'une combinaison contrairement aux résultats d'analyse thermique obtenus par ailleurs (90) ; c'est pour-

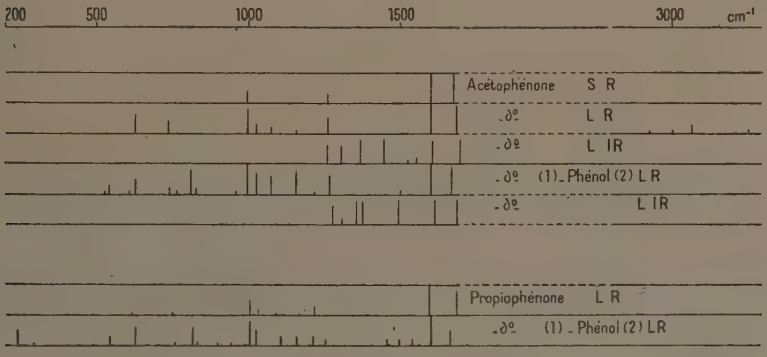


Fig. 8. — Spectres Raman et infra-rouge de complexes cétophénoliques (cétones aromatiques).

quoi, afin de déterminer la composition de cette combinaison dont l'existence nous a été révélée par l'analyse spectrale, nous avons été

amené à refaire l'analyse thermique du mélange binaire acétophénone-phénol dont nous indiquons, ci-dessous, les résultats. Le doublet cétonique, précédemment rencontré avec les cétones grasses, se retrouve ici à 1 683 et 1 697 cm^{-1}, la première de ces raies étant seule visible en Raman et l'autre en infra-rouge. Ces fréquences sont nettement modifiées dans les spectres du mélange acétophénone$_1$-phénol$_2$ où les nombres d'onde deviennent 1 668 et 1 688 cm^{-1}.

Étude thermique de ce système. — Les auteurs précédemment cités (90) avaient conclu à l'absence de combinaison et indiqué une courbe d'analyse thermique ayant la forme d'un V avec un point d'eutexie à — 52° pour 53 o/o de phénol. Pour refaire cette analyse nous avons employé un appareil enregistreur à thermocouples construit par M. E. C. I. et nous avons opéré sur des mélanges de substances fraîchement distillées et soigneusement desséchées ; leur composition variait de 10 en 10 o/o ; nous avons également utilisé un mélange à 44 o/o de phénol, ce qui correspond à une molécule de cétone pour une molécule de phénol. Les résultats obtenus sont les suivants :

Phénol o/o	Températures de solidification
—	—
0.	20°
10.	14
20.	6
30.	— 5
40.	— 25
44.	?
50.	?
60.	— 20
70.	6
80.	22
90.	36
100.	41

Les analyses thermiques effectuées par les auteurs précédemment cités (89) sur les systèmes binaires parachloracétophénone-phénol et paraméthylacétophénone-phénol avaient montré, par contre, d'une manière très nette, l'existence d'une combinaison équimoléculaire. Le cas du couple que nous avons étudié s'est révélé plus délicat : il ne nous a pas été possible d'obtenir la cristallisation des mélanges à 44 et 50 o/o de phénol quels que soient les modes d'amorçage utilisés et les températures essayées. Nous n'avons donc pas pu achever la construction expérimentale de la courbe de solidification représentée sur la figure 9 ; la partie ponctuée a été tracée par continuité.

Ainsi construite elle est sensiblement en accord avec les résultats indiqués par les auteurs précédemment cités (90). Cette impossibilité

de faire cristalliser le mélange à 44 o/o, correspondant à la combinaison présumée (l'analyse spectrale ayant montré l'existence d'une combinaison) empêche la détermination du maximum de la « cloche » relatif à celle-ci ; il pourrait d'ailleurs se faire que l'on ait un point de transition. Ces résultats ne nous ont donc pas permis de résoudre ce problème, mais, pour les raisons précédemment indiquées, il semble raisonnable d'admettre que ce système donne naissance à une combinaison équimoléculaire, fortement dissociée à l'état liquide.

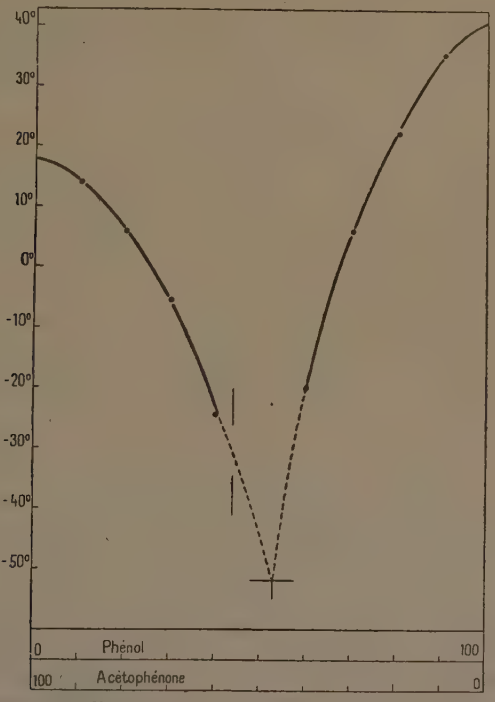


Fig. 9. — Diagramme d'analyse thermique du système acétophénone-phénol.

En plus de l'altération du doublet cétonique on remarque, sur les spectres Raman et infra-rouge de ce système, un changement des fréquences caractéristiques des doubles liaisons qui augmentent dans la combinaison : la raie 1 605 cm^{-1} passe à 1 612 cm^{-1}, en même temps qu'un examen attentif des spectres de diffusion révèle une légère augmentation de fréquence de la raie 1 600 cm^{-1}. D'autre part, la raie de nombre d'onde 1 447 cm^{-1} du spectre d'absorption de la cétone libre, et attribuée aux vibrations du radical méthyl, n'apparaît plus dans le spectre infra-rouge de la combinaison.

En résumé, cette étude spectrographique de l'acétophénone et de son complexe d'association avec le phénol nous montre :

1° l'existence d'une combinaison sans doute équimoléculaire,

2° l'existence du doublet caractéristique des vibrations du radical carbonyle dans la région 1 700 cm^{-1},

3° une altération des fréquences des doubles liaisons conjuguées de la double liaison du carbonyle,

4° une perturbation notable de la fréquence de vibration du radical méthyl dans la région 1 400 cm^{-1}.

Nous avons, de plus, étudié l'état de polarisation des raies Raman des spectres d'un certain nombre de cétones et, en particulier, de l'acétophénone ainsi que de leurs complexes avec le phénol. Pour cela nous avons utilisé un montage effectué conformément aux indications de J. Cabannes et Rousset (91).

Dans le cas de l'acétophénone nous avons constaté que l'état de polarisation des raies de cette cétone restait le même dans le complexe ; en particulier la raie 1 683 cm^{-1}, caractéristique du groupement carbonyle cétonique et fortement polarisée ($\rho = 0{,}32$) reste dans ce même état de polarisation dans le spectre de la combinaison où son nombre d'onde devient 1 668 cm^{-1}. Des observations analogues faites sur d'autres cétones montrent que l'établissement d'une « liaison hydrogène » entre les molécules de cétones et de phénol ne perturbe pas le mode de vibration relativement aux éléments de symétrie des molécules, seules les fréquences de vibration et les intensités des raies sont modifiées.

B) *Cas de certaines cétones aromatiques.* — La benzophénone donne avec le phénol une combinaison d'addition identifiée par analyse thermique, fusible à — 3°, et résultant de l'association d'une molécule de cétone à une molécule de phénol. Les résultats spectraux obtenus en absorption et en diffusion sont indiqués dans les tableaux XII, XIII et XIV et reproduits sur les figures 8 et 10 pour les diverses cétones aromatiques étudiées. Dans le cas de la benzophénone le doublet cétonique apparaît à 1 661 et 1 666 cm^{-1} dans les spectres de la benzophénone libre, la première d'entre elles se retrouve à 1 646 cm^{-1} dans le spectre Raman du mélange $benzophénone_1$-$phénol_2$ dont nous n'avons pas le spectre infra-rouge. D'autre part, les perturbations subies par les fréquences attribuées au radical phényl et à ses doubles liaisons sont relativement fortes ; leurs nombres d'onde sont augmentés par suite de la formation de la combinaison ; cest ainsi que les raies :

996, 1 025, 1 155 cm^{-1} de la benzophénone libre deviennent 1 003, 1 031, 1 162 cm^{-1} dans le complexe.

Des constatations analogues à celles qui viennent d'être faites pour la benzophénone peuvent être faites pour la propiophénone pour

laquelle la raie cétonique passe de 1 687 cm^{-1} dans le spectre de la cétone à 1 665 cm^{-1} dans celui du mélange cétophénolique, et la raie de double liaison 1 597 cm^{-1} vient à 1 601 cm^{-1}.

Le cas de la benzylidène-acétone est particulièrement intéressant. Dans la région 1 700 cm^{-1} du spectre Raman de cette cétone liquide trois raies sont visibles à 1 608, 1 631 et 1 668 cm^{-1}, dans le spectre de diffusion du mélange benzylidène-acétone$_1$-phénol$_2$ les nombres d'onde de ces trois raies sont nettement différents et deviennent 1 623, 1 661 et 1 691 cm^{-1}. Nous avons pensé que ce résultat pouvait s'interpréter de la façon suivante : la raie 1 608 cm^{-1} est attribuable à la double liaison — CH = CH — alors que les deux autres sont caracté-

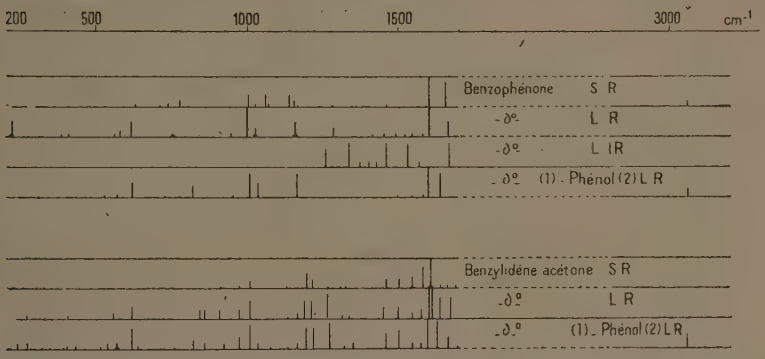


Fig. 10. — Spectres Raman et infra-rouge de complexes cétophénoliques (cétones aromatiques).

ristiques du groupement cétonique (C = O). Dans ce cas le doublet apparaît complet dans le spectre de diffusion, ce qui ne constitue pas un cas isolé. Par suite de la combinaison ces trois fréquences augmentent, ce qui est en partie contraire aux observations faites jusqu'ici. Nous pensons que ceci est dû à des effets de mésomérie particulièrement intenses résultant de la conjugaison, à la fois, de la double liaison — CH = CH — et du groupement CH_3 avec la double liaison du carbonyle cétonique. La perturbation résultant de la liaison du groupement carbonyle avec l'hydroxyle phénolique provoquerait un déplacement électronique sur la double liaison — CH = CH — ce qui entraînerait une augmentation de la fréquence qui lui est attribuée. Cette perturbation, se propageant par effet de mésomérie, provoquerait une augmentation de fréquence des raies caractéristiques du groupement cétonique, en même temps que la vibration du groupement méthyl voit son nombre d'onde passer de 1 448 cm^{-1} à 1 455 cm^{-1}. Il semble donc que l'on soit ici en présence d'un cas particulièrement intéressant où les effets de mésomérie jouent un rôle

particulièrement net en raison de la structure de la chaîne fixée au noyau benzénique où une série de liaisons multiples sont conjuguées.

En résumé l'étude des cétones aromatiques qui vient d'être faite montre :

1° l'existence du doublet cétonique dans la région 1 700 cm^{-1} comme nous l'avons trouvé dans le cas des cétones grasses ;

2° les altérations de fréquence subies par ce doublet consécutivement à la formation du complexe ;

3° la propagation, parfois très marquée, de ces perturbations à l'ensemble de la molécule, notamment dans le cas de séries de doubles liaisons conjuguées avec celle du groupement cétonique. Les groupements méthyl voisins du carbonyl, se comportent comme une liaison multiple conjuguée.

3. Cétones cyclaniques. — Nous avons également examiné les composés suivants :

Cyclohexanone $(C_5H_{10})>CO$, métaméthylcyclohexanone $CH_3-C_5H_9>CO$, cyclopentanone $(CH_2)_4>CO$.

Cette étude a été faite uniquement en Raman, et les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux XV, XVI et XVII et reproduits sur la figure 11. Le spectre de diffusion de la cyclopentanone donne

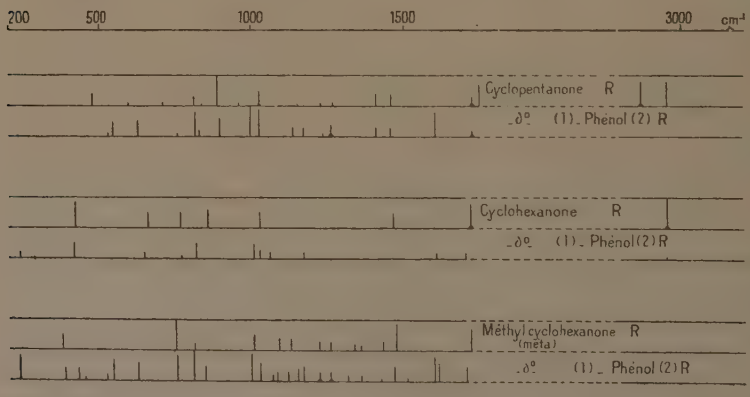


Fig. 11. — Spectres Raman de complexes cétophénoliques (cétones cyclaniques).

un nouvel exemple de l'apparition simultanée des deux raies du doublet cétonique de la région 1 700 cm^{-1}.

4. Conclusions. — Depuis longtemps on avait montré que l'apparition de certaines fréquences dans les spectres de diffusion et d'absorp-

tion coïncident avec la présence, dans la molécule, de groupements déterminés. En réalité, cette notion, qui a rendu et qui rend encore de grands services pour l'interprétation des spectres moléculaires, risque de conduire à des conclusions fausses si l'on ne remarque pas que ces fréquences caractéristiques sont sous la double dépendance des forces intra et intermoléculaires et, par conséquent, qu'elles risquent de ne présenter qu'une fixité relative. Jusqu'à présent on considérait que la fonction cétonique se caractérisait par une seule fréquence dans la région 1 700 cm^{-1} ; or nous avons constaté que sa présence se traduit, en fait, par *deux fréquences* voisines.

Pour expliquer ce résultat on ne peut admettre qu'il existe deux formes moléculaires pour une même cétone, car les autres modes de vibration seraient alors multipliés d'une façon complètement en désaccord avec le nombre de raies effectivement observées. *La seule hypothèse vraisemblable est celle de J. Lecomte* qui consiste à considérer un couplage entre deux molécules de la cétone envisagée. Un même mode de vibration peut ainsi donner naissance à deux fréquences distinctes, correspondant à deux molécules couplées oscillant, dans un cas, en phase et, dans l'autre cas, en opposition de phase. La première vibration se montrera active en diffusion seulement et la deuxième uniquement en absorption. Un tel phénomène a été mis en évidence par J. Cabannes dans les cristaux, et vient de trouver dans ce cas une confirmation remarquable dans la thèse de Mlle Couture (92). Pour les liquides on est en droit de penser à un mode d'action voisin ; on sait, en effet, que l'on peut parler de structure « quasi-cristalline » et que des couplages entre molécules semblables ne sont pas impossibles. L'écart entre ces deux fréquences, toujours assez faible, croîtrait avec le degré de couplage. Il y a lieu de signaler le cas de certaines cétones pour lesquelles plusieurs fréquences voisines sont visibles en Raman dans la région attribuable au carbonyle et sont altérées dans la combinaison avec le phénol. Il en est notamment ainsi pour la benzylidène-acétone, la cyclopentanone, la β tuyone, la diisobutylcétone. Il y a tout lieu de croire que l'on se trouve en présence des deux composantes cétoniques déjà citées et qui, pour des raisons particulières, non connues, se trouvent être actives en Raman.

Si nous considérons maintenant la totalité des vibrations, on remarque que le spectre moléculaire du complexe cétophénolique représente sensiblement la somme de ceux des constituants ; on note cependant certaines perturbations qui indiquent que la déformation du groupement carbonyl a réagi sur l'ensemble de la molécule et qui affectent principalement les doubles liaisons conjuguées et voisines du carbonyle ainsi que les groupements méthyl voisins.

CHAPITRE III

INTERVENTION DE LA NOTION « D'HYPERMOLÉCULES » ET DE LEURS PROPRIÉTÉS DANS L'INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DE DIVERSES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

L'étude que nous avons faite, relativement aux associations moléculaires par « liaison hydrogène », sur le cas particulier des complexes cétophénoliques, nous a conduit à certains faits expérimentaux qui interviennent dans l'interprétation des résultats fournis par les diverses techniques expérimentales qui permettent l'étude de ce sujet.

Deux faits primordiaux, qui découlent de ces recherches, doivent d'abord être exposés :

1° la notion « d'hypermolécules » et leur formation stœchiométrique ;

2° le rôle de leur désassociation régie par la loi du déplacement des équilibres.

Nous examinerons ensuite succinctement l'intervention de ces hypermolécules dans certains phénomènes qui sont sous leur dépendance :

phénomènes électroniques : *a*) moments polaires, *b*) coefficients d'aimantation, *c*) absorption ultra-violette et pouvoir rotatoire ;

phénomènes thermiques et chimiques : *a*) tension de vapeur, *b*) propriétés chimiques, etc...

Les recherches que nous avons effectuées prennent ainsi leur place parmi celles effectuées avec d'autres techniques et apportent ainsi leur contribution à l'étude du vaste domaine des associations moléculaires.

1. Exposé des faits principaux. — 1° *Notion d'* « *hypermolécules* ». — *Leur formation stœchiométrique.* — A la notion de molécule conçue comme particule élémentaire constitutive de la matière dont elle régit les propriétés par sa structure, sa grosseur et sa densité de répartition vient ainsi s'ajouter la notion d' « hypermolécule » dont les complexes cétophénoliques étudiés constituent un exemple parmi bien d'autres.

L'étude faite sur ces associations moléculaires permet d'énoncer la règle suivante : *la formation des* « *hypermolécules* » *obéit aux lois stœchiométriques de discontinuité de la Chimie.*

En désignant par « indice de coordination », dans le cas des complexes cétophénoliques, le nombre d'atomes d'hydrogène phénoliques reliés au même groupement carbonyle cétonique, l'examen des résultats obtenus sur certaines cétones montre que cet indice est le plus souvent égal à un ou à deux.

2° *Etude de l'association. — Mesure de l'énergie de liaison.* — La formation de ces « hypermolécules » obéit aux lois classiques des équilibres chimiques. Pour obtenir la valeur de l'énergie de liaison mise en jeu dans ces réactions il est nécessaire de connaître le coefficient d'association, c'est-à-dire la constante de la réaction d'équilibre correspondant à la formation du complexe à partir de ses constituants ; il suffit alors d'appliquer la loi de Van t'Hoff pour connaître cette énergie. Certains auteurs en ont effectué une mesure calorimétrique directe (93).

La valeur du coefficient d'association a pu être déterminée par analyse photométrique de spectres infra-rouge (94) (95) qui permet de connaître la concentration en molécules associées.

a) *Cas des associations homomoléculaires.* — Dans le cas des associations homomoléculaires (c'est-à-dire entre molécules identiques), le coefficient d'association se déduira des concentrations déterminées par analyse photométrique au moyen de la relation de Mecke et Kempter (96) (97) : $K = \frac{1 - \sqrt{(A_1)/(A)}}{(A_1)}$ dans laquelle (A_1) représente la concentration en monomolécules du constituant A et (A) la concentration totale en ce constituant.

b) *Cas des associations hétéromoléculaires.* — α) *Cas d'un complexe bimoléculaire.* — L'équation de formation du complexe peut être écrite $A + B \rightarrow AB$ et le coefficient d'association sera : $K = \frac{(AB)}{(A)(B)}$ les quantités entre parenthèses représentant les concentrations. On démontre alors que $K = \frac{(A)_t - (A)}{(A)[(B)_t - (AB)]}$ $(A)_t$ et $(B)_t$ désignant les concentrations totales en constituants A et B et (A) représentant la concentration en molécules non associées de A.

β) *Cas d'un complexe trimoléculaire.* — L'équation de formation d'un tel complexe peut être écrite :

$$A + 2B \rightarrow AB_2 \qquad \text{et} \qquad K = \frac{(AB_2)}{(A)(B)^2}$$

on démontre alors, par un raisonnement identique à celui utilisé dans le cas d'un complexe bimoléculaire, que :

$$K = \frac{(A)_t - (A)}{(A)[(B)_t - 2(AB_2)]^2}.$$

Dans le cas des liaisons entre groupements carbonyle et hydroxyle l'énergie de liaison mise en jeu a été trouvée de l'ordre de 5 000 calories par liaison.

3° *Interprétation électrostatique de la liaison.* — Diverses tentatives d'interprétation du mécanisme de la formation de ces hypermolécules ont été faites ; Bauer et Magat (98) ont, notamment, édifié une théorie électrostatique de ce mode de liaison. Dans le cas particulier des complexes cétophénoliques, le caractère électrostatique de la liaison apparaît nettement si l'on remarque que le groupement hydroxyle — OH du phénol est fortement polaire : il présente, en effet, un pôle positif intense dû au dégagement vers l'extérieur du noyau protonique, et que le groupement cétonique $>$ CO présente, au contraire, une polarité négative accusée.

Dans ce mode de liaison, le proton agit par sa charge et non par sa masse : il relâche en général la double liaison carbone-oxygène et attire à lui l'oxygène fortement négatif de ce groupe polaire :

$$>\overset{+}{C}=\overset{-}{O}\ldots\ldots H-O-$$

ce qui entraîne l'abaissement de fréquence du « centre de gravité » du doublet cétonique de la région 1 700 cm^{-1}. Un effet de mésomérie dans la cétone peut compenser et dépasser cet abaissement.

Une étude plus approfondie de cette question a été faite (89) et a conduit aux résultats suivants :

1° le moment polaire global de la molécule n'intervient pas directement ; les moments polaires locaux ne sont pas à envisager non plus directement ;

2° le facteur essentiel qui préside à la formation de ces associations semble être le « champ superficiel » à la surface du pôle considéré. Ce champ, étant la résultante des champs partiels dus aux charges positives et négatives présentes au point considéré dans la molécule, dépend de la répartition des électrons autour des noyaux et en particulier de leur densité spatiale. Tout facteur agissant sur cette répartition entraînera donc une altération dans la stabilité des complexes envisagés : en particulier les polarisabilités radiales et transversales.

2. Phénomènes électroniques. — 1° *Moments polaires.* — Le moment polaire global d'une molécule étant la résultante des moments polaires locaux, toute perturbation sur l'un d'eux entraînera un changement de sa valeur. Par suite les associations moléculaires du genre de celles qui ont fait l'objet de cette étude pourront être mises en évidence et étudiées par la mesure de cette quantité (99).

2° *Coefficient d'aimantation.* — Dans le cas d'un mélange de deux substances qui conservent leur individualité, sans interaction électrostatique, on sait que le coefficient d'aimantation χ s'obtient par addi-

tivité conformément à la relation $\chi = c_1\chi_{1_s} + c_2\chi_{2_s}$, χ_{1_s} et χ_{2_s} étant les susceptibilités magnétiques spécifiques, c_1 et c_2 étant les fractions pondérales de chaque substance. La formation d'hypermolécule entraînera donc un écart entre la valeur mesurée du coefficient d'aimantation et celle calculée par la règle d'additivité précédente (100), (101), (102), (103), (104).

Le pouvoir rotatoire magnétique est aussi susceptible de renseigner sur la structure de ces complexes.

3° *Absorption ultra-violette et pouvoir rotatoire.* — Dans les spectres d'absorption ultra-violet la présence du groupement carbonyle $> C = O$ dans une molécule provoque l'apparition d'une bande qui a son maximum dans l'ultra-violet moyen (entre 2 600 et 3 000 Å). Conformément aux théories classiques de l'absorption dans l'ultra-violet selon lesquelles ce phénomène fait intervenir des vibrations d'électrons autour de leur position d'équilibre dans la molécule, toute perturbation de ces vibrations affectera l'absorption dans cette région du spectre ; c'est ce qui aura lieu, en particulier, lors de la formation d'associations moléculaires par « liaison hydrogène » (105), (106), (107), (108), (109), (110), (111).

De même l'analyse des courbes de dispersion et la mesure du pouvoir rotatoire dont les variations dépendent des influences extérieures, apparaissent également comme des moyens de détection et d'étude de ces complexes.

3. Phénomènes thermiques et chimiques. — 1° *Tension de vapeur.* — De même qu'en cryométrie et en ébulliométrie la formation des hypermolécules pourra être décelée par des mesures de tension de vapeur du fait que cette formation entraîne une diminution du nombre des molécules présentes.

2° *Phénomènes chimiques.* — L'importance du rôle joué par ces associations moléculaires du point de vue chimique est grande. A côté de leur intervention dans de nombreux cas de catalyse où elles apparaissent comme une étape intermédiaire, leur formation et leur plus ou moins grande stabilité doivent servir de guides dans l'étude des propriétés chimiques des corps et notamment des solutions. Ces dernières, en effet, devront être fréquemment considérées comme des équilibres entre corps dissous, solvant et complexe résultant de leur association. Dans certains cas la stabilité de ces complexes est suffisamment grande pour empêcher une réaction de se produire (112).

Du fait de la répercussion possible d'une perturbation locale sur l'ensemble de la molécule, notamment dans les cas de mésomérie et d'hyperconjugaison (113), (114), on peut étudier par analyse spectrale la répartition électronique globale et contrôler ainsi l'établissement de diagrammes moléculaires (113) qui permettent de mettre en

évidence la polarisation mutuelle de deux molécules en présence, ce qui intervient grandement dans la prévision des propriétés chimiques et dans l'interprétation des phénomènes de catalyse.

Ainsi, par suite de la formation possible d'hypermolécules, les propriétés chimiques de certaines substances ne sont pas celles des molécules simples et dépendent des conditions dans lesquelles le corps envisagé est étudié ; c'est-à-dire qu'elles peuvent être différentes suivant que la substance est prise sans solvant, en solution concentrée ou en solution diluée dans un solvant inactif, à basse ou à haute température.

CONCLUSION

Au cours de l'étude systématique des mélanges binaires cétones phénol qui vient d'être exposée j'ai envisagé les liaisons intermoléculaires responsables de la formation des complexes cétophénoliques.

J'ai choisi cet exemple, parmi les nombreux cas d'associations moléculaires du même genre, parce que l'emploi conjugué de l'infrarouge et de l'effet Raman s'adaptait particulièrement bien à son étude.

J'ai approfondi, dans ce cas, le mécanisme de la « liaison hydrogène » par une analyse détaillée du demi-pont côté carbonyle, alors que, jusqu'ici, seul le demi-pont hydroxyle avait été analysé, presque uniquement en infra-rouge, ce groupement se prêtant mal à une étude par effet Raman.

La possibilité d'associer les résultats obtenus en diffusion et en absorption a montré tout l'intérêt de l'analyse du spectre total ainsi obtenu.

1° Cette étude des cétones m'a permis de mettre en évidence l'existence d'un doublet caractéristique du carbonyle. En admettant l'hypothèse, formulée par J. Lecomte, selon laquelle ce fait serait l'indice d'un couplage entre deux molécules cétoniques, l'écart entre les composantes du doublet permet l'appréciation du degré de couplage.

Ce couplage serait en rapport avec l'existence des hypermolécules homomoléculaires. Les forces de couplage, responsables de l'écart des composantes du doublet, ne seraient pas, semble-t-il, en relation simple avec l'énergie de formation des hypermolécules homomoléculaires. L'énergie d'association ne représenterait donc qu'une partie de l'énergie d'échange. C'est là un point important dans l'étude des associations entre molécules identiques.

2° Dans les molécules complexes, où sont engagés des radicaux

carbonyle avec liaison hydrogène, j'ai montré que le doublet subit une altération d'ensemble (en général un abaissement), ce qui traduit une perturbation de la double liaison C = O sous l'effet de la charge du proton actif, sans toutefois qu'elle soit détruite.

La liaison intermoléculaire n'altère pas, à proprement parler, la structure de chaque molécule constituant l'hypermolécule, elle introduit, simplement, une déformation de faible amplitude que traduit le déplacement du doublet.

La persistance de celui-ci dans le complexe montre que les forces de couplage, mentionnées au paragraphe précédent, subsistent, ce qui montre bien qu'elles ne sont pas du même type que celles qui sont responsables de la formation des associations moléculaires.

3° Ces déformations locales se propagent dans la molécule cétonique lorsque la double liaison C = O est conjuguée avec une ou plusieurs autres doubles liaisons, ou lorsque ce groupement est voisin d'un radical méthyl. Ceci traduit une « plasticité » de la molécule, manifestation expérimentale et tangible de l'effet de mésomérie, de conjugaison et d'hyperconjugaison.

4° Le caractère stœchiométrique qui régit la formation de ces combinaisons d'addition est nettement apparu au cours de cette étude. Il est parfois masqué par des effets de désassociation observables directement en spectrographie.

La stabilité de ces complexes est en relation avec le caractère électrostatique de ce mode de liaison.

5° La notion « d'hypermolécules » a été ainsi dégagée des exemples étudiés et j'ai analysé les conséquences de leur existence par rapport aux différentes propriétés physiques et chimiques des mélanges binaires.

Dans certains cas, la formation de ces complexes apparaît comme une étape au cours de réactions chimiques.

Du point de vue théorique, ces recherches montrent l'importance de la nécessité des diagrammes moléculaires, seuls capables de rendre compte de la variation des forces de liaison multiple qui lient les atomes dans la molécule, ce que ne peuvent faire les formules développées.

Du point de vue pratique, j'ai mis en évidence l'importance de la méthode « convergente » dans les recherches relatives aux structures moléculaires.

Ces actions intermoléculaires apparaissent comme la base de la connaissance de l'état liquide et des solutions.

Ces recherches montrent, de plus, comment l'étude de ces interactions entre molécules peut servir à approfondir la connaissance de la structure de la molécule elle-même.

La formation des associations moléculaires est de toute importance dans le comportement physique, chimique et biologique d'innom-

brables substances. Elle influence les possibilités de réaction, joue un rôle primordial dans les solutions, dans les phénomènes d'adsorption (fixation des colorants sur les fibres). De nombreuses propriétés mécaniques de substances naturelles ou synthétiques (solidité et élasticité des fils de nylon) s'expliquent facilement grâce à elle. La chimie des composés biologiques en fait une application particulière (sucres, cellulose, glucosides, albuminoïdes) et elle intervient dans la structure de ces composés et les réactions d'échange à la surface des cellules (115).

Ces hypermolécules manifestent ainsi leur présence dans les divers domaines où elles semblent contribuer aux échanges de faibles quantités d'énergie.

Tableau I

Spectres Raman de l'antipyrine et de ses combinaisons avec l'hydroquinone

A. — *Spectres des composés à l'état solide.*

Antipyrine :

589 (3) 611 (1) 621 (1) 640 (1) 704 (1) 730 (1) 740 (2) 793 (1)
854 (3) 923 (1) 991 (2) 1 009 (5) 1 029 (2) 1 058 (3) 1 085 (2) 1 092 (1)
1 106 (2) 1 128 (1) 1 143 (1) 1 158 (1) 1 176 (1) 1 192 (1) 1 235 (3) 1 272 (2)
1 296 (1) 1 310 (4) 1 328 (8) 1 382 (3) 1 404 (3) 1 423 (2) 1 452 (1) 1 493 (1)
1 531 (1) 1 581 (1) 1 593 (10) 1 658 (10) 2 915 (2) 2 934 (4) 2 971 (1) 3 001 (3)
3 023 (1) 3 043 (1) 3 078 (7) 3 095(4).

Antipyrine$_2$-hydroquinone$_1$-α :

589 (2) 603 (2) 617 (2) 710 (1) 732 (1) 841 (3) 858 (3) 880 (1)
980 (1) 987 (4) 1 008 (4) 1 033 (1) 1 062 (3) 1 083 (2) 1 091 (2) 1 109 (2)
1 162 (3) 1 180 (3) 1 226 (2) 1 244 (1) 1 260 (1) 1 278 (1) 1 298 (2) 1 321 (2)
1 351 (10) 1 380 (2) 1 398 (3) 1 458 (2) 1 493 (2) 1 537 (2) 1 571 (2) 1 587 (4)
1 595 (8) 1 620 (2) 1 650 (1) 2 912 (1) 2 928 (6) 2 975 (1) 2 996 (1) 3 038 (1)
3 052 (7) 3 068 (8) 3 113 (2).

Antipyrine$_2$-hydroquinone$_1$-β :

1 564 (5) 1 590 (8) 1 623 (8) 2 927 (2) 3 054 (6) 3 063 (10).

Antipyrine$_2$-hydroquinone$_3$:

841 (1) 855 (7) 1 003 (6) 1 241 (3) 1 273 (3) 1 300 (3) 1 310 (3) 1 367 (4)
1 388 (4) 1 411 (5) 1 491 (3) 1 538 (4) 1 546 (3) 1 568 (1) 1 598 (10) 1 630 (3)
2 944 (5) 3 015 (2) 3 029 (2) 3 071 (10) 3 133 (3) 3 194 (1) 3 252 (2).

B. — *Spectres des composés à l'état fondu.*

Antipyrine :

587 (4) 606 (2) 620 (2) 723 (2) 858 (3) 984 (4) 1 003 (6) 1 033 (2)
1 136 (1) 1 173 (1) 1 225 (1) 1 333 (5) 1 400 (2) 1 595 (10) 1 687 (3L) 3 064 (5)

Antipyrine$_2$-hydroquinone$_1$:

208 (1) 265 (1) 284 (1) 335 (1) 372 (1) 387 (2) 408 (1)
427 (1) 472 (2) 525 (1) 584 (1) 611 (2) 642 (3) 710 (2)
725 (2) 758 (1) 776 (1) 800 (1) 834 (3) 856 (7) 984 (5)
1 003 (8) 1 159 (3) 1 171 (3L) 1 213 (2) 1 229 (2) 1 265 (2) 1 338 (4L)
1 397 (1/2) 1 455 (1) 1 499 (2) 1 578 (1) 1 593 (10) 1 643 (1) 2 849 (3)
2 926 (3) 3 066 (3) 3 146 (5) 3 252 (1).

Tableau II

Spectres infra-rouges de l'antipyrine, de l'hydroquinone et de leurs combinaisons d'addition a l'état solide

Antipyrine :

1 302 (F) 1 328 (F) 1 375 (aF) 1 400 (m) 1 426 (f, l) 1 454 (f, l)
1 492 (f) 1 549 (aF) 1 592 (aF) 1 683 (FF).

Antipyrine$_2$-hydroquinone$_1$-α :

1 227 (m) 1 246 (f) 1 317 (aF) 1 362 (F) 1 412 (F) 1 491 (F)
1 571 (ff) 1 652 (F).

Antipyrine$_2$-hydroquinone$_1$-β :

1 247 (f) 1 287 (f) 1 314 (F) 1 362 (F) 1 414 (F) 1 491 (F) 1 574 (f)
1 610 (f) 1 647 (aF).

Antipyrine$_2$-hydroquinone$_3$:

1 245 (aF) 1 283 (f) 1 362 (F) 1 422 (f) 1 472 (F) 1 526 (F) 1 589 (F)
1 623 (F).

Hydroquinone :

1 247 (f) 1 322 (m) 1 373 (m) 1 400 (m) 1 430 (m) 1 477 (F)
1 526 (F).

Tableau III

Spectres Raman de la combinaison antipyrine$_1$-phénol$_1$ a l'état solide et a l'état fondu

Antipyrine$_1$-phénol$_1$ solide :

609 (1) 646 (1) 722 (2) 816 (2) 864 (1) 997 (8) 1 031 (2)
1 165 (3L) 1 242 (1) 1 277 (1) 1 310 (1) 1 349 (2) 1 361 (2) 1 382 (1)
1 415 (2) 1 456 (2) 1 494 (2) 1 538 (2) 1 553 (1) 1 589 (8) 1 602 (5)
1 646 (3) 2 898 (2) 2 934 (3) 3 054 (10) 3 071 (10L) 3 123 (2).

Antipyrine$_1$-phénol$_1$ fondu :

532 (2) 582 (2) 606 (2) 616 (4) 640 (2) 721 (4) 731 (2)
815 (4L) 860 (3) 1 002 (10) 1 025 (3) 1 046 (1) 1 155 (2) 1 170 (2)
1 224 (1) 1 271 (1) 1 334 (3) 1 349 (3L) 1 456 (1) 1 578 (1) 1 594 (10)
2 825 (3) 2 940 (5L) 3 060 (10L).

Tableau IV

Spectres Raman et infra-rouge de l'acétone et de sa combinaison avec le phénol

A. — *Spectres Raman.*

Acétone liquide :

396 (3) 498 (2) 530 (5) 789 (5) 920 (1) 1 070 (2) 1 226 (8)
1 426 (6) 1 710 (9L) 2 923 (10) 2 965 (4) 3 011 (5).

Acétone$_1$-phénol$_2$ solide :

530 (1) 595 (1) 615 (1) 817 (4) 830 (3) 998 (10) 1 028 (4)
1 066 (1) 1 116 (1) 1 151 (4) 1 172 (4) 1 233 (1) 1 268 (1) 1 296 (1)
1 597 (8) 1 601 (8) 1 683 (1) 2 919 (3) 3 058 (8).

Acétone$_1$-phénol$_2$ liquide :

243 (8) 520 (1) 530 (6) 593 (1) 621 (5) 756 (3) 817 (9)
834 (5) 998 (10) 1 028 (8) 1 070 (2) 1 155 (2) 1 169 (2) 1 233 (1)
1 268 (1) 1 296 (1) 1 477 (1/2) 1 506 (1/2) 1 593 (8) 1 608 (8) 1 698 (2)
2 919 (3) 3 058 (8).

Phénol solide :

238 (7) 504 (1/2) 530 (6) 616 (5) 751 (3) 810 (10) 826 (3)
882 (1) 998 (10) 1 025 (7) 1 068 (1) 1 162 (5) 1 253 (4) 1 599 (4)
3 060 (10) 3 518 (1).

B. — *Spectres infra-rouges.*

Acétone-liquide :

1 204 (F) 1 368 (F) 1 439 (F) 1 710 (FF).

Acétone$_1$-phénol$_2$:

1 261 (f) 1 373 (FF) 1 428 (f) 1 436 (f) 1 486 (F) 1 506 (F) 1 615 (F)
1 715 (FF).

Tableau V

Spectres Raman et infra-rouge de la méthyléthylcétone et de sa combinaison avec le phénol

A. — *Spectres Raman.*

Méthyléthylcétone :

407 (1) 599 (1) 769 (10) 943 (7L) 996 (2L) 1 094 (6) 1 170 (2)
1 184 (1) 1 260 (2) 1 296 (1) 1 411 (2) 1 456 (2) 1 499 (2) 1 720 (8)

Méthyléthylcétone$_1$-phénol$_2$:

591 (2) 626 (2) 728 (1) 756 (1) 762 (2L) 815 (6) 826 (2
1 149 (3) 1 166 (4) 1 258 (2) 1 600 (9) 1 698 (3).

B. — *Spectres infra-rouges.*

Méthyléthylcétone :

1 254 (m) 1 314 (f) 1 353 (f) 1 377 (F) 1 428 (F) 1 468 (F) 1 730 (F).

Méthyléthylcétone$_1$-phénol$_2$:

1 258 (F) 1 262 (f) 1 317 (f) 1 383 (FFL) 1 490 (FF) 1 615 (aF)
1 709 (F).

Tableau VI

Spectres Raman et infra-rouge de la propione et de sa combinaison avec le phénol

A. — *Spectres Raman.*

Propione :

414 (5) 1 101 (1) 1 426 (5) 1 477 (5) 1 706 (10L) 2 889 (2)
2 906 (1) 2 936 (3) 2 969 (3).

Propione$_1$-phénol$_2$:

592 (5) 626 (7) 816 (9L) 1 024 (3) 1 150 (2) 1 163 (4) 1 600 (8LL) 1 698 (8L).

B. — *Spectres infra-rouges.*

Propione :

1 371 (m) 1 425 (m) 1 466 (m) 1 531 (f) 1 724 (FF).

Propione$_1$-phénol$_2$:

1 324 (f) 1 377 (F) 1 483 (F) 1 506 (f) 1 615 (F) 1 709 (F).

Tableau VII

Spectres Raman et infra-rouge de la butyrone et de sa combinaison avec le phénol

A. — *Spectres Raman.*

Butyrone :

312 (4) 915 (2) 1 038 (6) 1 116 (5) 1 419 (8) 1 455 (10) 1 706 (5).

Butyrone$_1$-phénol$_2$:

233 (1) 486 (1) 547 (2) 633 (2) 821 (3) 943 (1/2) 1 000 (10) 1 024 (2) 1 601 (5) 1 698 (3).

B. — *Spectres infra-rouges.*

Butyrone :

1 269 (m) 1 293 (m) 1 379 (aF) 1 422 (F) 1 470 (F) 1 550 (f) 1 724 (FF).

Butyrone$_1$-phénol$_2$:

1 317 (f). 1 365 (FF) 1 486 (F) 1 513 (f) 1 615 (F) 1 709 (F).

Tableau VIII

Spectres Raman de l'isobutyrone et de sa combinaison avec le phénol

Isobutyrone :

300 (2) 490 (5) 851 (4) 895 (10) 929 (2) 1 123 (2L) 1 169 (2L) 1 466 (8L) 1 706 (6L) 2 869 (6L).

Isobutyrone$_1$-phénol$_2$:

233 (8) 490 (1/2) 528 (1/2) 541 (6) 633 (6) 763 (2)
817 (8) 830 (1) 895 (2) 929 (2) 1 003 (10) 1 024 (5)
1 066 (1) 1 116 (1/2) 1 155 (2) 1 169 (3) 1 261 (2L) 1 470 (2L)
1 499 (1) 1 608 (8) 1 698 (4).

Tableau IX

Spectres Raman de la méthylisobutylcétone et de sa combinaison avec le phénol

Méthylisobutylcétone :

319 (5) 606 (5) 790 (2) 929 (3L) 956 (1) 1 102 (5) 1 123 (6)
1 162 (1) 1 332 (1) 1 444 (2) 1 462 (10) 1 713 (8).

Méthylisobutylcétone$_1$-phénol$_2$:

246 (6) 521 (1) 541 (5) 633 (4) 763 (2) 817 (8) 834 (3)
1 000 (10) 1 024 (5) 1 150 (2) 1 169 (5) 1 254 (2) 1 339 (1) 1 469 (1)
1 601 (6) 1 612 (6) 1 698 (5).

Tableau X

Spectres Raman de la diisobutylcétone et de sa combinaison avec le phénol

Diisobutylcétone :

588 (1) 949 (1/2) 1 045 (4) 1 116 (4) 1 307 (1) 1 419 (3) 1 426 (10)
1 631 (3) 1 672 (3) 1 713 (5).

Diisobutylcétone$_1$-phénol$_2$:

240 (8) 547 (6) 633 (6) 759 (1) 817 (8) 834 (2) 1 003 (10)
1 031 (5) 1 080 (1) 1 155 (2) 1 169 (4) 1 268 (2L) 1 455 (2L) 1 499 (1)
1 597 (5) 1 608 (4) 1 646 (2) 1 702 (3).

Tableau XI

Spectres Raman et infra-rouge de l'acétophénone et de sa combinaison avec le phénol

A. — *Spectres Raman.*

Acétophénone solide :

996 (4) 1 261 (3) 1 600 (10) 1 676 (10).

Acétophénone liquide :

626 (6) 735 (4) 996 (8) 1 024 (3) 1 073 (2) 1 156 (1) 1 261 (5
1 600 (10) 1 683 (9) 2 923 (1) 3 001 (1) 3 064 (3) 3 252 (1).

Acétophénone$_1$-phénol$_2$:

527 (1) 540 (3) 606 (1) 626 (5) 739 (2) 762 (1) 810 (8L)
828 (2) 958 (1) 996 (10) 1 024 (7) 1 073 (6L) 1 156 (8L) 1 219 (1/2)
1 268 (6L) 1 500 (1) 1 601 (10) 1 668 (9).

B. — *Spectres infra-rouges.*

Acétophénone liquide :

1 259 (m) 1 303 (m) 1 368 (F) 1 447 (F) 1 526 (f) 1 552 (f) 1 605 (F) 1 697 (F).

Acétophénone$_1$-phénol$_2$:

1 278 (aFL) 1 309 (f) 1 358 (F) 1 377 (F) 1 494 (F) 1 612 (F) 1 689 (F).

Tableau XII

Spectres Raman de la propiophénone et de sa combinaison avec le phénol

Propiophénone :

616 (1) 749 (1) 1 003 (5) 1 031 (2) 1 094 (1/2) 1 170 (1/2) 1 219 (3) 1 597 (10) 1 687 (8).

Propiophénone$_1$-phénol$_2$:

240 (5) 293 (1/2) 541 (3) 626 (6) 756 (1) 817 (6) 830 (1) 899 (1) 942 (1) 1 003 (8) 1 024 (5) 1 105 (3) 1 159 (3) 1 212 (3) 1 254 (2) 1 459 (2) 1 499 (2) 1 542 (2) 1 601 (10) 1 665 (5)

Tableau XIII

Spectres Raman et infra-rouge de la benzophénone et de sa combinaison avec le phénol

A. — *Spectres Raman.*

Benzophénone liquide :

223 (5L) 387 (1) 410 (1) 559 (1) 579 (2) 612 (5) 748 (1/2L) 943 (1) 996 (10) 1 023 (3L) 1 155 (5L) 1 282 (3) 1 412 (1/2) 1 451 (1) 1 491 (1) 1 520 (1/2) 1 542 (1) 1 578 (1) 1 600 (10) 1 661 (5).

Benzophénone solide :

628 (1) 708 (1/2) 736 (1) 776 (2) 1 001 (4) 1 025 (1) 1 059 (4) 1 069 (1) 1 138 (4) 1 151 (2) 1 165 (1/2) 1 280 (1/2) 1 460 (1/2) 1 600 (10) 1 653 (8) 3 058 (3).

Benzophénone$_1$-phénol$_2$:

527 (1/2) 569 (1/2) 618 (5) 725 (1/2) 773 (1/2) 817 (4) 949 (1/2) 1 003 (8) 1 031 (5) 1 162 (8) 1 451 (1/2) 1 495 (1/2) 1 542 (1/2) 1 579 (1) 1 597 (10) 1 648 (8) 3 058 (3)

B. — *Spectre infra-rouge.*

Benzophénone solide :

1 257 (aF) 1 332 (F) 1 370 (f) 1 400 (f) 1 423 (f) 1 457 (F) 1 529 (F) 1 567 (f) 1 666 (F).

Tableau XIV

Spectres Raman de la benzylidène-acétone et de sa combinaison avec le phénol

Benzylidène-acétone :

271 (1) 405 (1) 556 (2) 616 (4) 838 (3) 855 (3) 902 (3)
970 (3) 1 003 (6) 1 130 (1/2) 1 162 (2) 1 183 (6) 1 208 (6) 1 261 (8)
1 310 (1) 1 332 (1) 1 448 (4) 1 495 (4) 1 542 (2) 1 571 (3) 1 597 (10)
1 608 (10) 1 631 (8) 1 668 (7).

Benzylidène-acétone$_1$-phénol$_2$:

240 (2) 271 (2) 392 (1/2) 402 (1) 431 (1) 514 (1/2) 533 (2)
566 (2L) 616 (7) 635 (1) 752 (1/2) 817 (3) 855 (2) 929 (2)
970 (4) 1 003 (8) 1 031 (2) 1 073 (1/2) 1 130 (1/2) 1 162 (2) 1 190 (7)
1 215 (7) 1 268 (9) 1 318 (1) 1 347 (2) 1 455 (5) 1 499 (6) 1 542 (2)
1 571 (2) 1 593 (10) 1 623 (9) 1 661 (4) 1 691 (1).

Tableau XV

Spectres Raman de la cyclopentanone et de sa combinaison avec le phénol

Cyclopentanone :

475 (4) 593 (1) 708 (1) 810 (3) 889 (10) 908 (1)
1 024 (5L) 1 149 (1/2) 1 226 (1) 1 268 (1) 1 408 (4) 1 456 (4)
1 720 (4) 1 746 (7).

Cyclopentanone$_1$-phénol$_2$:

527 (1) 541 (6) 626 (5) 756 (1) 812 (8) 828 (2) 895 (6)
996 (10) 1 024 (9) 1 136 (3) 1 170 (3) 1 233 (1) 1 260 (4L) 1 408 (3)
1 455 (3) 1 500 (1/2) 1 600 (8) 1 720 (2L).

Tableau XVI

Spectres Raman de la cyclohexanone et de sa combinaison avec le phénol

Cyclohexanone :

420 (8) 658 (5) 763 (5) 855 (6) 1 024 (5) 1 461 (5)
1 713 (8L) 2 951 (10L).

Cyclohexanone$_1$-phénol$_2$:

237 (2) 414 (5) 646 (2) 769 (1) 817 (5) 1 003 (5)
1 024 (3) 1 059 (2) 1 169 (2) 1 601 (2) 1 698 (2).

Tableau XVII

Spectres Raman de la métaméthylcyclohexanone et de sa combinaison avec le phénol

Métaméthylcyclohexanone :

376 (5)	749 (10)	810 (2)	1 003 (5)	1 088 (4)	1 123 (4)
1 219 (3)	1 254 (3)	1 332 (2)	1 354 (2)	1 426 (3)	1 470 (9)
1 713 (7)					

Métaméthylcyclohexanone$_1$-phénol$_2$:

233 (8)	382 (4)	427 (4)	459 (1)	521 (2)	541 (7)
623 (6)	752 (8)	809 (10)	842 (4)	996 (9)	1 014 (8)
1 066 (2)	1 080 (3)	1 116 (3)	1 149 (4)	1 165 (5)	1 219 (3L)
1 254 (3L)	1 310 (2)	1 353 (2)	1 419 (1)	1 462 (5)	1 506 (1)
1 593 (8)	1 608 (6)	1 698 (5).			

BIBLIOGRAPHIE

(1) Nernst. — *Ztsch. Phys. Chem.*, 1891, **8**, 110.
(2) A. Werner. — *Liebigs Ann. Chem.*, 1902, **322**, 261.
(3) Pfeiffer. — *Liebigs Ann. Chem.*, 1910, **376**, 285.
(4) Reddelich. — *Journ. Prakt. Chem.*, 1915, **91**, 213.
(5) Pfeiffer. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1914, **47**, 1580.
(6) Hantzsch et Scharf. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1915, **46**, 3570.
(7) Sidgwick, Spinnel et Davies. — *Journ. Chem. Soc. London*, 1915, **107**, 1202 ; 1920, **117**, 389.
Sidgwick et Aldous. — *Id.*, 1921, **119**, 1001.
Sidgwick et Ewbank. — *Id.*, 1921, **119**, 979.
Sidgwick et Rubic. — *Id.*, 1921, **119**, 1013.
Sidgwick et Neill. — *Id.*, 1923, **123**, 2813.
Sidgwick et Allott. — *Id.*, 1923, **123**, 2819.
(8) Herbert Hoyer. — *Zeit. Elekt. Chem.*, 1943.
(9) R. M. Badger et S. H. Bauer. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **8**, 469 et 711 ; 1937, **5**, 839.
(10) P. Barchewitz. — *C. R.*, 1936, **203**, 1244 ; *Thèse Paris*, 1938.
(11) M. M. Davies et G. B. B. M. Sutherland. — *Nature*, 1938, **141**, 372.
(12) J. Errera et P. Mollet. — *Nature*, 1936, **138**, 882 ; *C. R.*, 1937, **204**, 259 ; *J. Phys.*, 1935, **6**, 281.
(13) J. Errera et H. Sack. — *Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, 728.
(14) J. J. Fox et A. E. Martin. — *Nature*, 1937, **139**, 507 ; *Proc. Roy., Soc.*, 1937, **162**, 419 ; *Nature*, 1939, **143**, 199.
(15) R. H. Gillette. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1143.
(16) R. H. Gillette et A. Sherman. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1135.
(17) R. H. Gillette et F. Daniels. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1139.
(18) E. L. Kinsey et J. W. Ellis. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 105 et 209 ; *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 399.
(19) Maione. — *Nuovo Chim.*, 1935, **12**, 441.
(20) S. Mizushima, Y. Vehara et Y. Morino. — *Bull. Soc. Japan*, 1937, **12**, 132.
(21) A. Naherniac. — *C. R.*, 1934, **138**, 1685 ; 1936, **202**, 649.
(22) B. Stansfeld. — *Z. Physik.*, 1932, **74**, 466.
(23) R. B. Barnes, L. G. Bonner et E. U. Condon. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 772.
(24) Hilbert, Hendricks, Wulf, Liddel. — *Nature*, 1935, **135**, 147 ; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 548.

(25) A. M. Buswell, V. Deitz, Rodebush. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 501.
(26) Buswell, Rodebush et Roy. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2239 ; 1939, **61**, 3161.
(27) M. et R. Freymann. — *C. R.*, 1936, **202**, 1850 ; *J. Phys.*, 1936, **7**, 476 et 506.
(28) P. Job et R. Freymann. — *C. R.*, 1935, **200**, 1043.
(29) M. et R. Freymann et P. Rumpf. — *J. Phys.*, 1936, **7**, 30.
(30) R. Freymann. — *C. R.*, 1937, **204**, 1063.
(31) P. Barchewitz et R. Freymann. — *C. R.*, 1937, **204**, 1729.
(32) R. Freymann et J. Gueron. — *C. R.*, 1937, **205**, 859.
(33) A. Naherniac. — *Ann Phys.*, 1937, **7**, 528.
(34) O. R. Wulf et U. Liddel. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1464.
(35) O. R. Wulf, U. Liddel, S. B. Hendricks. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2287.
(36) Davies. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 333 et 1114.
(37) Matossi. — *Ergebn. exakten Naturwiss. Berlin*, 1938, **17**, 115.
(38) Sutherland. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 889.
(39) Kemptner et Mecke. — *Ztsch. Phys. Chem.*, 1940, **46**, 229.
(40) Hermann et Hofstadter. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 460 ; 1938, **6**, 110.
(41) Hermann. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 252.
(42) Wall et Clausen. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2812,
(43) Bonner et Hoffstadter. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 531.
(44) Copley, Mawel et Ginsberg. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3161.
(45) Venkateswaran. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1938, **7**, 13.
(46) Gordy et Stanford. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 204 ; 1937, **7**, 93 ; 1940, **8**, 170.
(47) Copley, Zellhofer et Mawel. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1337 et 2666 ; 1939, **61**, 3550 ; 1940, **62**, 227.
(48) Dippy. — *Chem. Phys. Rev.*, 1939, **55**, 151.
(49) R. Freymann. — *J. Phys.*, 1938, **9**, 518 ; 1939, **10**, 1 ; *C. R.*, 1938, **206**, 1812.
(50) Buswell, Downing et Rodebush. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3252.
(51) Pauling. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 94.
(52) Gordy. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 168.
(53) Hoyer et Forster. — *Naturwiss.*, 1938, **26**, 774.
(54) Hoyer. — *Ztsch. Phys. Chem.*, 1940, **45**, 389 ; *Ztsch. Elek. Chem.*, 1941, **47**, 451.
(55) Fichter et Wehrli. — *Helv. Phys. Acta*, 1940, **13**, 217 ; 1941, **14**, 189.
(56) Fichter. — *Helv. Phys. Acta*, 1940, **13**, 310 et 342.
(57) J. R. Collins. — *Phys. Rev.*, 1925, **26**, 771.
(58) J. Lecomte. — *Thèse Paris*, 1936.
(59) R. Freymann. — *C. R.*, 1931, **193**, 656 ; *Ann. Phys.*, 1933, **20**, 243.
(60) R. R. Brattain. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 298.
(61) R. Titeica. — *Thèse Paris*, 1933.
(62) Wood et Collins. — *Phys. Rev.*, 1932, **42**, 386.

(63) Venkatesvaran et Bhagavantam. — *Ind. J. Phys.*, 1930, **5**, 129.
(64) Magat. — *Thèse Paris*, 1936.
(65) A. Dadieu et K. W. F. Kohlrausch. — *Ber. Chem.*, 1930, **63**, 1657.
(66) L. Kahovec et K. W. F. Kohlrausch. — *Zeit. Phys. Chem.*, 1937, **38**, 96 et 119.
(67) K. W. F. Kohlrausch et R. Seka. — *Zeit. Phys. Chem.*, 1937, **38**, 72.
(68) K. W. F. Kohlrausch. — *Der Smekal Raman Effekt Berlin*, 1931.
(69) C. Sannie et V. Poremski. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 880.
(70) P. C. Cross, J. Burnham, P. A. Leighton. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1134.
(71) Briegleb et Lauppe. — *Zeit. Phys. Chem.*, 1935, **28**, 154.
(72) G. B. Bonino, R. Manzoni Ansidei, M. Rolla. — *Ricerca Scientifica*, 1937, série 2, n° 5 et 6.
(73) Kahovec et Wagner. — Volume du Jubilé Raman.
Murti et Seshadri. — Volume du Jubilé Raman.
(74) Ph. Traynard. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 316.
(75) Paulin. — *Thèse Pharmacie Paris*, 1925.
(76) P. Souchay. — *Bull. Soc. Chim.*, 1940, **7**, 797 et 894.
(77) F. J. Taboury et L. Boureau. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 594.
(78) Kremann et Haas. — *Monatshefte für Chemie*, 1919, **40**, 155.
(79) Krinakowski et Adamanis. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 1815.
(80) F. J. Taboury et E. Gray. — *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 435.
(81) Ananthakrisnan. — *Curr. Sci.*, 1930, **5**, 131.
(82) Canals et Peyrot. — X^e Congrès Int. Chim. Rome, 1938.
(83) F. J. Taboury. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 1394 ; 1943, **10**, 205.
(84) J. Lecomte, F. J. Taboury et E. Gray. — *C. R.*, 1946, **223**, 138.
(85) E. Gray. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 607.
(86) J. Schmidlin et R. Lang. — *Ber.*, 1910, **43**, 2813.
(87) J. Lecomte. — *J. Phys. et Radium*, 1945, **6**, 127.
(88) F. J. Taboury et J. Queuille. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947.
(89) F. J. Taboury et M. Lestrade. — *Bull. Soc Chim.*, 1947.
(90) Kremann et Marktl. *Monatshefte für Chemie*, 1920, **41**, 43.
(91) J. Cabannes et A. Rousset. — *Ann. Phys.*, 1933, **19**, 229.
(92) L. Couture. — *Thèse Paris*, 1946.
(93) E. J. Calvet. — *Chim. Phys.*, 1938, **35**, 69 ; *Phys.*, 1945, **6**, 39.
E. J. Calvet et G. Sebille. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 236.
(94) Prigogine. — *Mém. Ac. Roy. Belg.*, 1943, **20**, fasc. 2.
(95) H. Dunken, F. Judenberg et K. L. Wolf — *Ztsch. Phys. Chem.*, 1941, **49**, 43.
(96) Mecke et Kempter. — *Naturwiss.*, 1939, **27**, 583.
(97) Mecke et Kreuzer. — *Phys. Chem.*, 1941, **49**, 303.
H. S. Sack et Prigogine. — *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 924.
E. G. Hoffmann. — *Zsch. Phys. Chem.*, 1943, **53**, 179.
(98) Bauer et Magat. — *J. Phys. et Rad.*, 1938, **9**, 319.
(99) Zahn. — *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 1047 ; 1931, **37**, 1526.
(100) A. W. Smith. — *Am. Chem. J.*, 1918, **40**, 1218.
(101) Farguharson. — *Nature*, 1923, **129**, 25.
(102) Buchner. — *Nature*, 1931, **128**, 301.
(103) Banganadham. — *Indian J. Phys.*, 1931, **6**, 421.

(104) Sibaiya et Vankataramiah. — *Ind. J. Phys.*, 1932, **7**, 393.
(105) Scheibe, F. May et H. Fischer. — *Ber.*, 1924, **54**, 1330.
(106) Scheibe. — *Ber.*, 1925, **58**, 586; 1926, **59**, 2617.
(107) Hantzsch. — *Ber.*, 1917, **50**, 1413.
(108) Ley et Hunecke. — *Ber.*, 1926, **59**, 510.
(109) Rice. — *Proc. Roy. Soc.*, 1914, **91**, 65.
(110) R. Lucas et Schwob. — *J. Phys.*, 1932, **3**, 43.
(111) R. Lucas. — *C. R.*, 1930, **190**, 1497.
(112) Harries. — *Ber.*, 1924, **34**, 1901.
(113) R. Daudel et A. Pullman. — *J. Chim. Phys.*, 1946, **43**, 77.
(114) J. Vene. — Communication Soc. Chim., 10 mai 1947.
(115) I. A. Rapoport. — *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1946, **54**, 65.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE PREMIER

Étude particulière de l'antipyrine et de ses complexes d'addition avec l'hydroquinone et le phénol.

1. — Structure de l'antipyrine et de ses complexes d'addition avec l'hydroquinone 3
2. — Spectres Raman et infra-rouge de l'antipyrine et de ses complexes d'addition avec l'hydroquinone 4
3. — Étude spectrale du complexe d'addition de l'antipyrine et du phénol. 8

CHAPITRE II

Etude générale de diverses cétones.

1. — Cétones grasses 10
2. — Cétones aromatiques 14
3. — Cétones diverses 20
4. — Conclusions 20

CHAPITRE III

Intervention de la notion « d'hypermolécules » et de leurs propriétés dans l'interprétation des résultats de diverses techniques expérimentales.

1. — Exposé des faits principaux. 22
2. — Phénomènes électroniques 24
3. — Phénomènes thermiques et chimiques 25

CONCLUSION 26

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Prédissociation, dissociation,
mesure des énergies de liaison par méthode spectrale.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 13 janvier 1948

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. SARRAILH

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 787. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL N° 855. — 3-1948.